

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-007881

(43)Date of publication of application : 12.01.1996

(51)Int.Cl.

H01M 4/02

H01M 4/04

(21)Application number : 06-135793

(71)Applicant : DAINIPPON PRINTING CO LTD
FURUKAWA BATTERY CO LTD:THE

(22)Date of filing : 17.06.1994

(72)Inventor : UMEDA KAZUO
TSUCHIYA MITSURU
SAKAI SHIGERU
MANGAHARA TOORU

(54) ELECTRODE PLATE FOR NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY AND
MANUFACTURE THEREOF

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide an electrode plate for a nonaqueous electrolyte secondary battery capable of preventing drop in conductivity (electronic conductivity) of a coating film and drop in capacity maintainability in charge/discharge cycles.

CONSTITUTION: In an electrode plate for a nonaqueous electrolyte secondary battery having a coating film formed by applying an electrode coating solution containing an active material, a binder, and a dispersion medium onto the surface of a metal foil current collector, the coating film is formed in a foamed structure containing the binder and the active material bound with the binder.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-7881

(43) 公開日 平成8年(1996)1月12日

(51) Int. Cl.⁶

H 0 1 M 4/02
4/04

識別記号

B
A

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平6-135793

(22) 出願日 平成6年(1994)6月17日

(71) 出願人 000002897

大日本印刷株式会社

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

(71) 出願人 000005382

古河電池株式会社

神奈川県横浜市保土ヶ谷区鳳川2丁目4番1号

(72) 発明者 梅田和夫

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

大日本印刷株式会社内

(74) 代理人 弁理士 佐藤 一雄 (外3名)

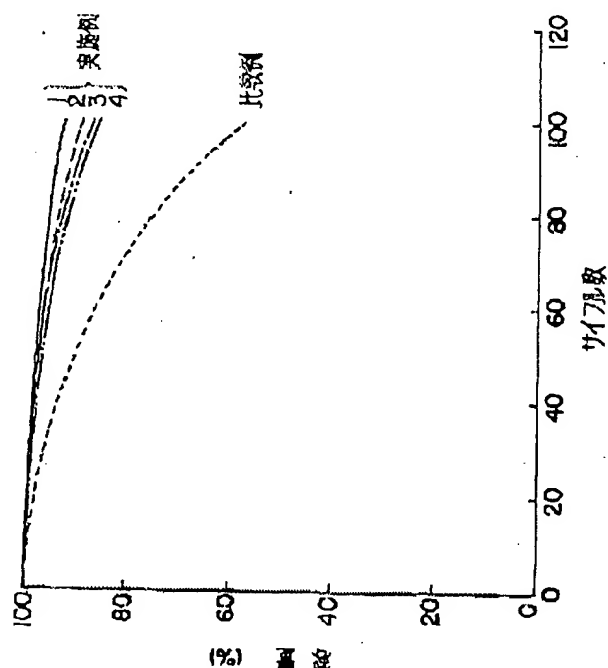
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解液2次電池用電極板およびその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 塗膜内部の導電性（電子伝導性）の低下、充放電サイクル時の容量維持率の低下を防止できる非水電解液2次電池用電極板を提供する。

【構成】 活物質、バインダーおよび分散媒を含んで成る電極用塗布液を金属箔集電体表面に塗布して得られる塗膜が形成された非水電解液2次電池用電極板において、前記塗膜が、前記バインダーとこのバインダーにより結着された活物質とを含むおこし状の構造体を成す非水電解液2次電池用電極板。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 活物質、バインダーおよび分散媒を含む電極用塗布液を金属箔集電体表面に塗布して形成された塗膜を有する非水電解液 2 次電池用電極板において、前記塗膜が前記バインダーとこのバインダーにより結着された活物質とを含むおこし状の構造体を成すことを特徴とする、非水電解液 2 次電池用電極板。

【請求項 2】 活物質、粒状バインダーおよび分散媒を混練して電極用塗布液を調製する工程、前記粒状バインダーが粒子状に分散した状態で前記電極用塗布液を金属箔集電体に塗布し塗膜を形成する工程、前記塗膜に含まれる前記分散媒を除去する工程、および前記除去工程と同時またはその後に、前記塗膜に対して熱または電離放射線照射による処理を行う工程から成ることを特徴とする、非水電解液 2 次電池用電極板の製造方法。

【請求項 3】 前記粒状バインダーが熱可塑性である、請求項 2 に記載の方法。

【請求項 4】 前記粒状バインダーが熱硬化性である、請求項 2 に記載の方法。

【請求項 5】 前記粒状バインダーが電離放射線硬化性である、請求項 2 に記載の方法。

【請求項 6】 前記粒状バインダーがコア物質およびシェル物質から構成される多層構造体である、請求項 2 に記載の方法。

【請求項 7】 前記粒状バインダーが約 0.01~100 μm、好ましくは約 0.1~50 μm の粒径を有する、請求項 2 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、充放電サイクル時の容量維持率の低下を防止することができる非水電解液 2 次電池用電極板およびその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 近年、電子機器、通信機器の小型化、軽量化が急速に進んでおり、これらの駆動用電源として用いられる 2 次電池も同様な要求が強く、高エネルギー密度、高電圧を有するリチウムイオン 2 次電池で代表される非水電解液 2 次電池が、アルカリ電池に代わり提案されている。

【0003】 また、2 次電池の性能に大きく影響を及ぼす電極板に関しては、充放電サイクル寿命延長のため、また、高エネルギー密度化のため薄膜大面積化を図ることが提案されている。例えば、特開昭 63-10456、特開平 3-285262 には、金属酸化物、硫化物、ハロゲン化物等の正極活物質粉末、導電剤及びバインダー（結着剤）を適当な溶剤（溶媒）に溶解させてペースト状の活物質塗布液を調製し、この塗布液を金属箔集電体へ塗布しその後溶媒を除去して得られる正極電極板が開示されている。このバインダーとしては、例え

ばポリフッ化ビニリデン等のフッ素系樹脂またはシリコン＝アクリル共重合体が用いられている。

【0004】 一方、塗布型の電極板において、活物質塗布液調製に用いられるバインダーは、非水電解液、即ち有機溶媒に対して電気化学的に安定であって電解液へ溶出せず、また、塗布された活物質塗膜は電池の組立て工程で剥離、脱落、ひび割れ等が生じないように可塑性であること、金属箔集電体への密着性に優れることが要求される。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、従来の塗布型電極板では、塗膜内部においてバインダーが連続相となり粒子状の活物質及び導電材の表面を被覆してしまい活物質からのイオンのドーブまたは脱ドーブが阻害されるため、塗膜内部の導電性（電子伝導性）が低下したり、充放電サイクル時容量維持率が低下するという傾向があった。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明は上記の課題に鑑みて成されたものであり、塗膜内部の導電性（電子伝導性）の低下および充放電サイクル時の容量維持率の低下を防止するため、活物質、バインダーおよび分散媒を含む電極用塗布液を金属箔集電体表面に塗布して形成された塗膜を有する非水電解液 2 次電池用電極板において、前記塗膜が前記バインダーとこのバインダーにより結着された活物質とを含むおこし状の構造体を成す非水電解液 2 次電池用電極板を提供するものである。

【0007】 また、本発明は、活物質、粒状バインダーおよび分散媒を混練して電極用塗布液を調製する工程、前記バインダーが粒子状に分散した状態で前記電極用塗布液を金属箔集電体に塗布し塗膜を形成する工程、前記塗膜に含まれる前記分散媒を除去する工程、および前記除去工程と同時またはその後に、前記塗膜に対して熱または電離放射線照射による処理を行う工程から成ることを特徴とする、非水電解液 2 次電池用電極板の製造方法を提供するものである。

【0008】 すなわち、本発明の非水電解液 2 次電池用電極板においては、粒子状バインダー表面と粒子状の活物質及び導電材表面との間に接着力が生じて、粒子状の活物質及び導電材を結着しつつ活物質塗膜が形成されるが、この際バインダーが粒子状の活物質及び導電材の表面を被覆することがなく、つまり、活物質および導電材の表面が若干露出しつつ互いに接着されておこし状の構造（例えば葉おこし、雷おこし等に模される構造）を形成することにより、活物質からのイオンのドーブ・脱ドーブの阻害または塗膜内部の導電性（電子伝導性）の低下を防止することができ、充放電サイクル時の容量維持率が高められる。

【0009】 本発明における非水電解液 2 次電池はリチウム系 2 次電池で代表される。即ち、正極活物質として

は、例えば LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 等のリチウム酸化物、 TiS_2 、 MnO_2 、 MoO_3 、 V_2O_5 等のカルコゲン化合物のうち、一種または複数種を組み合わせたものが用いられ、負極活物質としては、リチウム、リチウム合金、またはグラファイト、カーボンブラックもしくはアセチレンブラック等の炭素質材料が用いられることが好ましい。特に、 LiCoO_2 を正極活物質、炭素質材料を負極活物質として用いることが好ましく、4ボルト程度の高い放電電圧が得られる。

【0010】本発明における電極板は、上記の粉末状活物質、バインダー（結着剤）および適当な分散媒を混練または分散させて活物質塗液を調製し、この塗液をアルミニウム、銅、ステンレス等の金属箔集電体に塗布して得られる。さらに、導電剤として、活物質塗液にグラファイト、カーボンブラック、アセチレンブラックまたは金属粉等を混合することが好ましい。

【0011】本発明を特徴づけるものは、バインダーが、少なくとも活物質塗液中では分散粒子として存在しており、金属箔集電体に塗布し分散媒を除去する工程と同時にまたはその後、粒子状バインダーが熱可塑性もしくは熱硬化性を示す場合には加熱処理を行い、一方粒子状バインダーが電離放射線硬化性を示す場合には電離放射線の照射によって、粒子状バインダー表面と粒子状の活物質または導電材の表面との間に接着力を生じさせることによって、粒子状の活物質及び導電材を固定化し、活物質塗膜を形成せしめることによって得られたものを電極板として用いることである。即ち、粒子状バインダーが熱可塑性樹脂より構成される場合には、集電体に活物質塗液を塗工し、分散媒を除去した後或いは同時に、熱可塑性樹脂の軟化点よりも高い温度で加熱処理を行い、粒子の表面を軟化させる或いは溶解させることによって、粒子状の活物質及び導電材表面との接着力を生じさせて活物質塗膜を形成し、電極板を得ることができる。

【0012】粒子状バインダーを構成する熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアクリル酸エステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリウレタン樹脂、セルロース樹脂、ポリオレフィン樹脂、ポリビニル樹脂、フッ素系樹脂、ポリイミド樹脂、等の内から任意選択できるが、加熱軟化時の接着力や粒子状への生成のし易さを考慮すると、ポリアクリル酸エステル樹脂やポリビニル樹脂、中でもポリメチル（メタ）クリレート、ポリブチル（メタ）クリレート、ポリ・2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ポリ（メタ）アクリルアミド、ポリスチレン、ポリビニルクロライド、ポリビニルアセテート及びその共重合体、さらにはジビニルベンゼン、メチレンビスアクリルアミド、（ポリ）エチレングリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート等の多官能モノマーを一部共重合した架橋体（ミクロゲル）を用いるこ

とが好ましい。

【0013】粒子状バインダーを構成する熱可塑性樹脂の軟化点は、高すぎると加熱処理温度を高温にしなければならず、製造工程上好ましくなく、また、低すぎると室温でも軟化状態になって塗膜の流動による剥離や粒子の脱落等が生じるのでいずれも好ましくない。好ましい軟化点は、例えば、 $30^\circ\text{C} \sim 200^\circ\text{C}$ 、さらに好ましくは $50^\circ\text{C} \sim 150^\circ\text{C}$ である。また、粒子状バインダーの軟化、溶解によっても活物質塗膜形成後に粒子形状を保ち、活物質や導電材粒子への被覆を防止するためには、軟化時の熱可塑性樹脂の弾性率がある程度高いことが必要である。

【0014】また、粒子状バインダーが熱硬化性樹脂より構成される場合には、熱可塑性樹脂より構成される場合と同様に、集電体に活物質塗液を塗工し、分散媒を除去した後或いは同時に加熱処理を行い、熱硬化性樹脂を反応させることによって粒子状の活物質及び導電材表面との接着力を生じさせて活物質塗膜を形成し、電極板を得ることができる。

【0015】粒子状バインダーを構成する熱硬化性樹脂は、熱反応性のプレポリマー、オリゴマー、モノマー（硬化剤）であることが必要である。例えば、ウレタン、エポキシ、メラミン、フェノールホルムアルデヒド、アミド、ウレア、イミド、アクリル反応系等のプレポリマー、オリゴマー、モノマーであり、仮に、ウレタン系プレポリマーである場合には、分子中にイソシアネート基（ $-\text{NCO}$ ）が含まれることが必要であり、また、エポキシ系プレポリマーである場合には、分子中にグリシジル基が含まれることが必要である。必要に応じて、開始剤、触媒等と適宜組み合わせ用いることができる。

【0016】粒子状バインダーが電離放射線硬化性樹脂より構成される場合には、集電体に活物質塗液を塗工し、分散媒を除去した後電離放射線を照射することによって電離放射線硬化性樹脂を反応させることによって粒子状の活物質と導電材の表面との接着力を生じさせて活物質塗膜を形成し、電極板を得ることができる。

【0017】粒子状バインダーを構成する電離放射線硬化性樹脂は、紫外線、電子線、 γ 線等に反応する（メタ）アクリロイル化合物、アリル化合物、ビニル化合物等のプレポリマー、オリゴマー、モノマーを主成分とする。例えば、ウレタン（メタ）アクリレート、エポキシ（メタ）アクリレート、ポリエステル（メタ）アクリレート等のプレポリマー及びオリゴマー及びそれらにスチレン、（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸ブチル、2-ヒドロキシエチルアクリレート、エチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、ヘキサメチレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、エチレングリコールジグリシジルエーテル

ジアクリレート、ジエチレングリコールジグリシジルエーテルジアクリレート、ヘキサメチレングリコールジグリシジルエーテルジアクリレート、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテルジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート等の単官能及び多官能モノマー等を少量混合して用いることができる。

【0018】さらに、本粒子状バインダーが多層構造を有することも可能である。多層構造粒子は、一般にはコア＝シェル粒子と呼ばれており、粒子内部（コア）の部分と外郭部（シェル）の部分とで材質、物性が異なる2層以上の複数の層から構成される粒子である。その場合には、少なくとも最外郭の層のみが、前記のような熱可塑性、熱硬化性、及び電離放射線硬化性を有する樹脂から構成されていればよい。したがって、コアを含むその他の層は無機微粒子、有機微粒子を問わずどちらでもよい。

【0019】無機微粒子が内部層である場合、最外郭層（表面層）を熱可塑性、熱硬化性、及び電離放射線硬化性を有する樹脂とする方法は、従来知られている合成法等により行うことができる。例えば、Polymer Journal, vol. 21, No. 6, p425 (1989) や、Journal of Polymer Science, A, vol. 29, p697 (1992) や、表面, vol. 28, No. 4, p286 (1990) や、表面, vol. 30, No. 1, p74 (1992) 等に記載の方法が挙げられる。また、有機系多層粒子を得る方法としては、内部層粒子からの多段階乳化重合法で合成する方法がある。公知の方法としてMacromolekulare Chemie, vol. 181, p2517 (1980) や、Polymer Journal, vol. 17, p179 (1985) や、Journal of Coatings Technology, vol. 60, No. 776, p69 (1988) や、表面, vol. 25, No. 2, p86 (1987) や、特公平3-42312号公報に記載の方法が挙げられる。これらの方法によって重合可能なモノマー、オリゴマー、プレポリマーは、アクリル系及びビル系を主体とする。例えば、スチレン、酢酸ビニル、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸ブチル、2-ヒドロキシエチルアクリレート、(メタ)アクリルアミド、ジビニルベンゼン、(ポリ)エチレングリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート等を重合或いは共重合することができる。

【0020】これらの粒子状バインダーの平均粒径は、用いる活物質及び導電材の平均粒径にも依存するが、約0.01～100 μ m、好ましくは約0.1～50 μ mである。用いる活物質及び導電材の平均粒径よりも粒子状バインダーの平均粒径が極端に小さすぎると、相互に連結された粒子状バインダーが活物質及び導電材粒子の表面を被覆してしまい活物質からのイオンのドーブ・脱

ドーブを阻害するため、塗膜内部の導電性（電子伝導性）が低下したり、充放電容量及びサイクル特性の低下を生じることがあるので好ましくない。一方、粒子状バインダーの平均粒径が極端に大きすぎると、粒子状バインダー同士または粒子状バインダーと活物質もしくは導電材粒子とが接合しづらくなり、塗膜形成能が低下するので好ましくない。

【0021】粒子状バインダーの他、必要に応じて、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアクリル酸エステル樹脂、ポリウレタン樹脂、セルロース樹脂、ポリオレフィン樹脂、フッ素系樹脂その他の熱可塑性樹脂、またはワックス類、界面活性剤等を分散媒に添加してもよく、それにより活物質塗膜の安定性、塗布適正、及び、活物質塗膜の密着性、耐熱性、機械的強度等を向上することができる。

【0022】活物質塗液の調製は、ホモジナイザー、ボールミル、サイドミル、ローミル等の慣用的な分散方法により、粒子状バインダー、粉末状活物質、水またはメチルアルコール、トルエン、メチルエチルケトン等の有機溶媒からなる分散剤、および、必要に応じて導電材を混合した組成物を混合分散させて行うことができる。

【0023】このようにして調製された活物質塗液を、グラビアコート、グラビアリバースコート、ロールコート、マイヤーバーコート、ブレードコート、ナイフコート、エアナイフコート、コンマコート、スロットダイコート、スライドダイコート、ディップコート等の各塗工方法を用いて、乾燥状態で10～200 μ m、好ましくは50～150 μ mの厚さとなるように金属箔集電体に塗布する。

【0024】活物質塗液を金属箔集電体に塗工した後分散媒を除去するが、この分散媒の除去と同時にまたはその後、ドライヤー、電気炉等による加熱処理、または、紫外線ランプ、電子線照射装置、 γ 線照射装置等により電離放射線を照射し、粒子状バインダーと活物質または導電材の粒子表面との接着力を生じさせて活物質塗膜を得ることができる。

【0025】さらに、塗膜の均質性を向上させるために、金属ロール、加熱ロール、シートプレス機等を用いて、プレス処理を施すことによって本願発明の電極板を得ることも好ましい。

【0026】また、この電極板を用いて電池の組立て工程に移る前に、電極板活物質塗膜中の水分を除去するために、さらに加熱処理、減圧処理等を行うことも好ましい。

【0027】得られた電極板により構成した2次電池には、リチウム塩を有機溶媒に溶かした非水電解液が用いられる。

【0028】上記有機溶媒には、環状エステル類、鎖状エステル類、環状エーテル類、鎖状エーテル類等が用いられ、具体的には、環状エステル類として、プロピレン

カーボネート、ブチレンカーボネート、 γ -ブチロラクトン、ビニレンカーボネート、2-メチル- γ -ブチロラクトン、アセチル- γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン等、また、鎖状エステル類として、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジブチルカーボネート、ジプロピルカーボネート、メチルエチルカーボネート、メチルブチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、エチルブチルカーボネート、エチルプロピルカーボネート、ブチルプロピルカーボネート、プロピオン酸アルキルエステル、マロン酸ジアルキルエステル、酢酸アルキルエステル等、また、環状エーテル類として、テトラヒドロフラン、アルキルテトラヒドロフラン、ジアルキルアルキルテトラヒドロフラン、アルコキシテトラヒドロフラン、ジアルコキシテトラヒドロフラン、1,3-ジオキソラン、アルキル-1,3-ジオキソラン、1,4-ジオキソラン等、また、鎖状エーテル類として、1,2-ジメトキシエタン、1,2-エトキシエタン、ジエチルエーテル、エチレングリコールジアルキルエーテル、ジエチレングリコールジアルキルエーテ *

《正極活物質塗液》

粒子状バインダー：ポリメチルアクリレート微粒子、平均粒径約2 μ m
(MP-1400、総研化学(株)製、軟化点90℃)
5%
正極活物質粉末：平均粒径約10 μ mのLiCoO₂粉末 85%
導電材粉末：平均粒径約3 μ mのグラファイト粉末 10%
分散媒：イソプロピルアルコール 30%

《負極活物質塗液》

粒子状バインダー：ポリメチルアクリレート微粒子、平均粒径約2 μ m
(MP-1400、総研化学(株)製、軟化点90℃)
10%
負極活物質粉末：平均粒径約3 μ mのグラファイト粉末 90%
分散媒：イソプロピルアルコール 50%

得られた正極活物質塗液、負極活物質塗液を、それぞれ厚み20 μ mのアルミ箔、厚み10 μ mの銅箔からなる集電体に、スロットダイコーターを用いて乾燥状態の厚みが約100 μ mとなるようにそれぞれ両面に塗布した後、120℃のオーブンで加熱させることによって分散媒を除去すると同時に粒子状バインダーを軟化させることにより接着力を生じさせて各々正負電極板を得た。さ

《正極活物質塗液》

粒子状バインダー：合成例(1)に示した微粒子 5%
正極活物質粉末：平均粒径約10 μ mのLiCoO₂粉末 85%
導電材粉末：平均粒径約3 μ mのグラファイト粉末 10%
分散媒：イソプロピルアルコール 30%
硬化触媒：トリエチルアミン 0.1%

《負極活物質塗液》

粒子状バインダー：合成例(1)に示した微粒子 5%
負極活物質粉末：平均粒径約3 μ mのグラファイト粉末 90%
分散媒：イソプロピルアルコール 50%
硬化触媒：トリエチルアミン 0.1%

*ル、トリエチレングリコールジアルキルエーテル、テトラエチレングリコールジアルキルエーテル等が用いられる。

【0029】また上記リチウム塩には、LiClO₄、LiBF₄、LiPF₆、LiAsF₆、LiCl、LiBr等の無機リチウム塩、及びLiB(C₆H₅)₄、LiN(SO₂CF₃)₂、LiC(SO₂CF₃)₂、LiOSO₂CF₃、LiOSO₂C₂F₅、LiOSO₂C₃F₇、LiOSO₂C₄F₉、LiOSO₂C₅F₁₁、LiOSO₂C₆F₁₃、LiOSO₂C₇F₁₅等の有機リチウム塩が用いられる。

【0030】

【実施例】

実施例1

以下に示す活物質、導電材及び粒子状バインダーを、ホモジナイザーにて回転数8000rpmで10分間攪拌、分散し、正極及び負極活物質塗液を得た。なお、以下に%とあるのは特に断らない限り重量基準である。

らに、これをローラープレス機を用いて圧縮することにより塗布した塗膜を均質化した。

実施例2

以下に示す活物質、導電材及び粒子状バインダーを、ホモジナイザーにて回転数8000rpmで10分間攪拌、分散し、正極及び負極活物質塗液を得た。

*合成例(1)

メチルメタクリレート15%、ジビニルベンゼン2%、グリシジルメタクリレート3%および純水79.5%に、乳化剤としてソルビタン酸モノラウレート0.5%を加え、ホモジナイザーにて回転数6000rpmで10分間攪拌し、純水中にモノマーを乳化させた。この乳化液に、開始剤として過硫酸カリウム0.5%添加し、60℃で8時間攪拌しながら重合させ、アクリル酸エステル系粒子を得た。得られた粒子を篩過し、十分に水洗した後、乾燥させた。この粒子は表面にグリシジル基が

【0031】このようにして得られた正極活物質塗液、*

《正極活物質塗液》

粒子状バインダー：表面に不飽和二重結合を有する（メタ）アクリル酸エステル系粒子、平均粒径約5μm

（「ミクロクリル」、東洋インキ製造（株）製）5%

正極活物質粉末：平均粒径約10μmのLiCoO₂粉末85%

導電材粉末：平均粒径約3μmのグラファイト粉末1.0%

分散媒：イソプロピルアルコール3.0%

《負極活物質塗液》

粒子状バインダー：表面に不飽和二重結合を有する（メタ）アクリル酸エステル系粒子、平均粒径約5μm

（「ミクロクリル」、東洋インキ製造（株）製）1.0%

負極活物質粉末：平均粒径約3μmのグラファイト粉末9.0%

分散媒：イソプロピルアルコール5.0%

このようにして得られた正極活物質塗液、負極活物質塗液を、それぞれ厚み20μmのアルミ箔、厚み10μmの銅箔からなる集電体に、スロットダイコーターを用いて乾燥状態の厚みが約100μmとなるようにそれぞれ

※照射し粒子状バインダーを反応硬化させることによって

《正極活物質塗液》

粒子状バインダー：合成例(2)に示した微粒子5%

正極活物質粉末：平均粒径約10μmのLiCoO₂粉末85%

導電材粉末：平均粒径約3μmのグラファイト粉末1.0%

分散媒：イソプロピルアルコール3.0%

硬化触媒：トリエチルアミン0.1%

《負極活物質塗液》

粒子状バインダー：合成例(2)に示した微粒子5%

負極活物質粉末：平均粒径約3μmのグラファイト粉末9.0%

分散媒：イソプロピルアルコール5.0%

硬化触媒：トリエチルアミン0.1%

*合成例(1)

Macromolekulare Chemie, vol. 181, p2517 (1980) や、Polymer Journal, vol. 17, p179 (1985) や、Journal of Coatings Technology, vol. 60, No. 776, p69 (1988) や、表面、vol. 25, No. 2, p86 (1987) や、特公平3-4281

*負極活物質塗液を、それぞれ厚み20μmのアルミ箔、厚み10μmの銅箔からなる集電体に、スロットダイコーターを用いて乾燥状態の厚みが約100μmとなるようにそれぞれ両面に塗布した後、120℃のオーブンで加熱させることによって分散媒を除去すると同時に粒子状バインダーを熱硬化させることにより接着力を生じさせて各々正負電極板を得た。さらにこれをローラープレス機を用いて圧縮することによって塗布した塗膜を均一化した。

実施例3

以下に示す活物質、導電材及び粒子状バインダーを、ホモジナイザーにて回転数8000rpmで10分間攪拌、分散し、正極及び負極活物質塗液を得た。

※照射し粒子状バインダーを反応硬化させることによって接着力を生じさせ、各々正負電極板を得た。さらに、これをローラープレス機を用いて圧縮することによって塗布した塗膜を均一化した。

実施例4

以下に示す活物質、導電材及び粒子状バインダーを、ホモジナイザーにて回転数8000rpmで10分間攪拌、分散し、正極及び負極活物質塗液を得た。

2号公報に記載の方法にしたがって、下記の内層（コア層）及び外層（シェル層）用モノマーを重合することにより、2層構造の有機多層粒子を作製した。

【0032】内層：スチレン20%、メチルメタクリレート60%、ジビニルベンゼン20%

外郭層：メチルメタクリレート 100%
得られた粒子を濾過し十分に水洗した後、乾燥させた。
粒子の平均粒径は3 μ mであった。

【0033】得られた正極活物質塗液、負極活物質塗液を、それぞれ厚み20 μ mのアルミ箔、厚み10 μ mの銅箔からなる集電体に、スロットダイコーターを用いて乾燥厚みが約100 μ mとなるようにそれぞれ両面に塗布した後、120℃のオーブンで加熱させることによって分散媒を除去すると同時に粒子状バインダーを外郭層を軟化させることによって接着力を生じさせ、各々正負電極板を得た。さらに、これらをローラープレス機を用いて圧縮することにより塗布した塗膜を均質化した。

比較例

平均粒径約10 μ mのLiCoO₂粉末90重量部、グラファイト粉末5重量部、ポリフッ化ビニリデン樹脂（ネオフロンVDF、ダイキン工業（株）製）5重量部及びN-メチルピロリドン20重量部を、ホモジナイザーにて回転数8000rpmで10分間攪拌、分散し、正極活物質塗液を得た。また、黒鉛粉末90重量部、ポリフッ化ビニリデン樹脂（ネオフロンVDF、ダイキン工業（株）製）10重量部及びN-メチルピロリドン20重量部を、正極活物質塗液と同様の条件にて攪拌、分散して負極活物質塗液を得た。

【0034】得られた正極活物質塗液及び負極活物質塗液を、それぞれ厚み20 μ mのアルミ箔及び厚み10 μ mの銅箔からなる集電体に、スロットダイコーターを用いて乾燥厚みが約100 μ mとなるようにそれぞれ両面に塗布した後、200℃のオーブンで乾燥させ、溶媒を除去し、各々正負電極板を得た。この塗膜をローラープレス機を用いて圧縮することにより塗布した塗膜を均質化した。

【0035】実施例1～4及び比較例で作製したそれぞれの正負電極板間に、正負電極板より幅広の三次元多孔構造（海綿状）を有するポリオレフィン系（ポリプロピレン、ポリエチレンまたはそれらの共重合体）の微多孔性フィルムからなるセパレータを介して、渦巻状に巻回して、極板群を構成した。次に、この極板群を、負極端子を兼ねる有底円筒状のステンレス容器内に挿入し、AAサイズで定格容量500mAhの電池を組み立てた。

【0036】電解液としては、EC（エチレンカーボネート）：PC（プロピレンカーボネート）：DME（ジメトキシエタン）を体積比1：1：2で混合して全量で1リットルにし、この混合溶媒に支持塩として1モルの

LiPF₆を溶解して電解液を調製し、この電解液の所定量を上記の電池に注液した。

【0037】電池特性の測定においては、25℃の温度で、各20セルに対して、充放電測定装置により最大充放電電流密度1.0mA/cm²の電流値で電池電圧が4.3Vになるまで充電し、10分間休止した後同一電流値で2.75Vになるまで放電し、その後10分間休止して再び充電に戻るといった充放電サイクルを100サイクル繰り返した。

10 【0038】図1は実施例1～4および比較例で得た電極板を用いた各20セルの電池の100サイクル充放電終了時の平均的な充放電曲線を、実施例1の充放電容量を100%として示している。図1からも明らかなように、実施例1～4で得た電極板を用いた電池の充放電曲線は、比較例で得た電極板を用いた電池の充放電特性と比較して、充放電直後からの電位の立ち上がり小さく、すなわち分極が小さく、充放電容量比も、比較例の60%と比較して90%以上と大きい値を示した。

20 【0039】図2は各サイクル数における容量維持率を、各々初期容量の平均値を100%として、それに対する維持率で示している。実施例1～4で作製した電極を用いて構成した電池では、100サイクル経過しても容量維持率は80%以上であるのに対し、比較例で作製した電極を用いて構成した電池では20～30サイクルを経過したあたりから容量が減少し始め、100サイクル経過した時点では60%を下回っている。

【0040】図1および図2より明らかなように、本発明により得られた電極板は、比較例の電極板と比較し充放電時の分極が小さく、容量維持率の低下が少ない。

30 【0041】

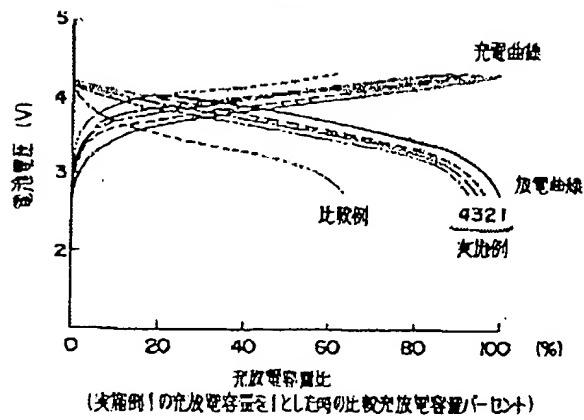
【発明の効果】以上詳述したように、本発明の非水電解液2次電池用電極板によれば、活物質、バインダーおよび分散媒を含んで成る電極用塗布液を金属箔集電体表面に塗布して得られる塗膜が形成された非水電解液2次電池用電極板において、前記塗膜が、前記バインダーとこのバインダーにより結着された活物質とを含むおこし状の構造体を成すようにしたため、塗膜内部の導電性（電子伝導性）の低下、充放電サイクル時の容量維持率の低下を防止することができる。

40 【図面の簡単な説明】

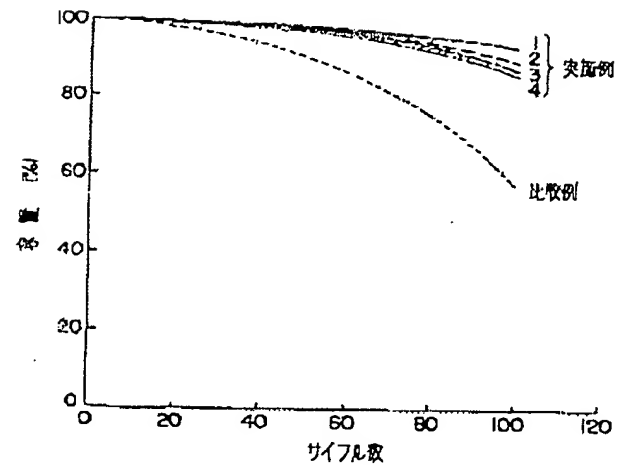
【図1】実施例1～4、比較例の電極板を用いた電池の充放電曲線（平均）を示すグラフである。

【図2】実施例1～4、比較例の電極板を用いた電池の容量維持率（平均）を示すグラフである。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72) 発明者 土 屋 光
東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号
大日本印刷株式会社内

(72) 発明者 酒 井 茂
福島県いわき市常磐下船尾町杭出作23-6
古河電池株式会社いわき事業所内

(72) 発明者 萬ヶ原 徹
福島県いわき市常磐下船尾町杭出作23-6
古河電池株式会社いわき事業所内